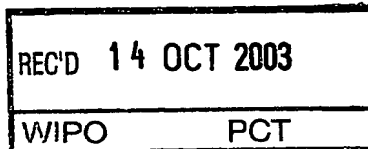


10/529467



*[Handwritten signature]*

# Kongeriget Danmark

Patent application No.: PA 2002 01429

Date of filing: 26 September 2002

Applicant: INSTITUTTET FOR PRODUKTUDVIKLING  
(Name and address) Danmarks Tekniske Universitet  
Bygning 424  
DK-2800 Lyngby  
Denmark

Title: Fremgangsmåde til forbehandling af en overflade på et ikke-ledende materiale, der skal pletteres

IPC: C25D 5/54; C23C 18/18; C23C 18/24; C25D 5/56

This is to certify that the attached documents are exact copies of the above mentioned patent application as originally filed.

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



Patent- og Varemærkestyrelsen  
Økonomi- og Erhvervsministeriet

5 September 2003

*[Handwritten signature: Åse Damm]*  
Åse Damm

BEST AVAILABLE COPY

# Chas. Hude

Patents · Trade Marks · Designs

74650

Zeus

P. ans. nr.

Modtaget

26 SEP. 2002

PVS

## PATENTS

Tage Nørgaard °°  
Ulrik Nørgaard °°  
Ole Thierry-Carstensen °°  
Peter Kim Jensen °°  
Ulla C. Klinge °°  
Jørgen Silger °°  
Henrik Zeuthen-Aagaard °°  
Erik Lichtenberg °°  
Bent Christensen °°  
Henrik Dylmer °°  
Peter Englev °°  
Ebbe Johansen  
Michael Henriksen  
Ulrik von Freiesleben  
Rasmus Post  
Morten Rosted  
Susanne Nord *secretariat*  
Kirsten M. Jensen *annuities*

## SEARCHES

Louise Dalsgaard

## TRADE MARKS AND DESIGNS

Kaj L. Henriksen °°  
Henrik Jespersen °°  
Claus Hyllinge °°  
Birgitte Waagepetersen °°  
Christian Kragelund °°  
Peter Larsen °°  
Kristiane B. Vandborg  
Sanna D. Hartvigsen *renewals*  
Sonja Nielsen *assignments*

## ACCOUNTING/ DP

Steffen Hussing

- ° Member of The Association of Danish Patent Agents
- ° European Patent Attorney
- ° European Trade Mark Attorney

Instituttet for Produktudvikling  
Danmarks Tekniske Universitet  
Bygning 424  
2800 Lyngby

---

Fremgangsmåde til forbehandling af en overflade på et ikke-ledende materiale, der skal pletteres

---

Chas. Hude A/S  
H. C. Andersens Boulevard 33  
DK-1780 Copenhagen V  
Denmark

Telephone  
(+45) 33 15 45 14  
A/S Reg. No. 179.446

Telefax  
(+45) 33 15 45 35 (Pat.)  
(+45) 33 15 51 08 (Tm)

E-mail  
chashude@chashude.dk  
Internet  
www.chashude.com

Postal cheque (giro): 500-0599  
Nordea A/S: 5501-5010120700  
Bank S.W.I.F.T. address: NDEADKKK  
Tax I.D./VAT No.: DK 12938179

### Teknisk område

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til forbehandling af en overflade på et ikke-ledende materiale, der skal pletteres ved metaludfældning i nærværelse af et katalysatormetal og eventuelt underkastes efterfølgende elektrolytisk plettering eller  
5 anden form for overfladebehandling. Ved fremgangsmåden aktiveres overfladen med et katalysatormetal, f. eks. palladium.

På en sådan aktiveret overflade, hvor det aktiverende metal f. eks. er metallisk palladium (oxidationstrin 0), virker palladiummet som en effektiv katalysator for metaludfældning, f. eks. af kobber, cobalt, sølv, tin, guld eller nikkel. Herved åbnes der mulighed for at  
10 tilvejebringe et elektrisk ledende metallag på overfladen af et ikke-ledende materiale, hvorefter der om ønsket kan påføres yderligere metallag fra en vandig eller en organisk elektrolyt ved en konventionel belægningsproces, f. eks. ved en elektrolytisk pletteringsproces. Som ikke begrænsende eksempler på metaller, der kan påføres efter den første metaludfældning, kan nævnes metallag af Ni, Cu, Ag, Au, Sn og In.

### 15 Teknisk baggrund

Det er velkendt at ikke-ledende materialer, såsom keram (teknisk nomenklatur for eng. "ceramics", dvs. keramik), glas og plast, kan pletteres, hvis overfladen gøres elektrisk ledende. Dette kan ske ved en metaludfældning, f. eks. af kobber eller nikkel. Metaludfældningen, som f.eks. kan være en autokatalytisk metaludfældning, der også betegnes  
20 kemisk plettering, kræver imidlertid en forudgående behandling af overfladen ved ætsning og aktivering, f. eks. med palladium.

Ved ætsningen af det ikke-ledende materiale dannes der små porer i overfladen, hvori metallet kan forankres. Ætsningen kan gennemføres med et oxidationsmiddel. Efter denne ætsning fjernes både overskydende oxidationsmiddel og det ved oxidationsproces-  
25 sen dannede reaktionsprodukt, idet disse stoffer er uønskede ved den efterfølgende pletteringsproces.

Eksempler på oxidationsmidler til ætsningen er chromsvovlsyre ( $\text{CrO}_3$  + svovlsyre) og kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ ). Ved anvendelse af sidstnævnte vil det dannede reaktionsprodukt være brunsten (mangandioxid;  $\text{MnO}_2$ ). For at sikre en effektiv fjernelse af brunstenen anvendes sædvanligvis en svovlsyreopløsning.

- 5 Efter ætsningen aktiveres overfladen med kolloidt palladium ( $\text{Pd (0)}$  omgivet af  $\text{Sn}^{++++}$ ). Tinionerne fjernes herefter ad kemisk vej ved en kompleksdannelse og efterlader det metalliske palladium i overfladens små porer, hvor de katalyserer en efterfølgende kemisk plettering, især med nikkel eller kobber.

- Med den således katalyserede kemiske plettering opnås et metallag, som dækker hele den behandlede overflade, og der er nu mulighed for en hvilken som helst kemisk eller elektrolytisk behandling eller en anden overfladebehandling, der konventionelt kan benyttes på ledende materialer.
- 10

- Den ovenfor beskrevne, kendte metode er velegnet til plettering af visse polymere materialer, især sådanne, der består af flere faser, hvor en af faserne kan bortætses i overfladen, f. eks. butadien-fasen i ABS-plast. Også andre plasttyper er egnede, såsom polypropylen, polyphenylenoxid, nylon (6,6) og Teflon®. Imidlertid er udvalget af egnede plasttyper begrænset. Til mange anvendelsesformål stilles der i forvejen mange krav til de anvendte plastmaterialer, og det ville være ønskeligt, hvis man kunne plette en bredere vifte af plasttyper uden at dette måtte ske på bekostning af andre vigtige egenskaber hos den pågældende plasttype.
- 15
- 20

- Selv for de plasttyper, der kan pletteres ved anvendelse af den beskrevne metode, er der den yderligere ulempe, at der til opnåelse af en tilstrækkelig fiksering af palladiumatomerne, hvilket igen er nødvendigt for fikseringen af det kemiske pletteringslag, kræves en meget kraftig oxidativ ætsning. Den oxidative ætsning af den pågældende polymer giver hos flerfasede, f. eks. tofasede polymerer ofte anledning til en forskellig ætsehastighed for de forskellige faser. Herved dannes der små hulrum eller porer, hvori det
- 25

er muligt mekanisk at fastlåse (interlock) et efterfølgende kemisk udfældet metallag. Den oxidative ætsning kan eventuelt suppleres med en forudgående mekanisk opruning til opnåelse af en forbedret fysisk vedhæftning.

Fra US patent nr. 4 999 251 (Foust et al.) kendes en metode til forbehandling af polyetherimid (PEI) før konventionel aktivering med en opløsning af palladiumchlorid i salt-  
5 syre. Efter behandling med et affedtningsmiddel behandles PEI-overfladen først med koncentreret svovlsyre. Derefter behandles med en vandig base til pH 14 eller derover. Efter behandling med permanganat fjernes det dannede brunsten derefter med hydroxylamin-hydrochlorid, der er hudirriterende og vanskeligt håndtere. Ifølge skriftet  
10 kan metoden anvendes til forbehandling og aktivering af PEI til efterfølgende autokatalytisk plettering. Metoden er imidlertid kompliceret og anvender kraftigt ætsende og irriterende kemikalier og menes ikke at have vundet industriel udbredelse.

Fra US patent nr. 5 639 209 (Bressel et al.) kendes en fremgangsmåde til metallisering af printplader med en ikke-ledende overflade, hvor man efter oxidering af overfladen med  
15 permanganat lader den aflejrede brunsten sidde tilbage efter bortskylning af overskydende permanganat. Derefter behandles overfladen med pyrrolmonomer og pyrrololigomer i svagt surt miljø hvorved der aflejres en elektrisk ledende, uopløselig polymer, som derefter kan pletteres direkte. Fremgangsmåden er velegnet på epoxyharpiksplader men har ikke en bredspektret anvendelighed på forskellige plasttyper. Desuden sker metalli-  
20 seringen med en lav hastighed med uensartede metalbelægninger, og fremgangsmåden egner sig ikke til plettering af store flader, hvortil der kræves et basislag med en god elektrisk ledningsevne. Dette krav kan ikke opfyldes af den elektrisk ledende polymer.

Fra US patent nr. 5 078 889 kendes et specialbehandlet elektrolytisk mangandioxid af  $\gamma$ -type til selektiv fjernelse af kontaminanter fra drikkevand. Det angives bl. a. at det be-  
25 skrevne mangandioxid kan fjerne små mængder tungmetaller fra drikkevandet ved adsorption.

**Kort beskrivelse af opfindelsen**

Det har nu vist sig at man ved en ændret forbehandlingsmetode kan opnå en forbedret og bredere anvendelig forbehandling af overfladen på et ikke-ledende materiale, som ønskes pletteret.

- 5 Den foreliggende opfindelse angår således en fremgangsmåde til forbehandling af en overflade på et ikke-ledende materiale, der skal pletteres ved metaludfældning i nærværelse af et katalysatormetal og eventuelt underkastes efterfølgende elektrolytisk plettering eller anden form for overfladebehandling.

Fremgangsmåden er ejendommelig ved, at man

- 10           a) på overfladen deponerer et adsorberende metaloxid,  
             b) behandler overfladen med en opløsning af overgangsmetalioner, og derefter  
             c) behandler overfladen med en opløsning af katalysatormetalioner,  
hvor de i trin (b) anvendte overgangsmetalioner er valgt blandt sådanne, der kan reducere katalysatormetalioner til katalysatormetal.
- 15 Ifølge en udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan man gennemføre deponeringen af det adsorberende metaloxid i form af mangandioxid ved at man i trin (a) oxiderer overfladen med en permanganatforbindelse under dannelse af mangandioxid, og efter oxidationen bortskyller resterende permanganatforbindelse uden at fjerne det dannede mangandioxid, der er aflejret som et lag eller som småklynger på overfladen.
- 20 Trin (b) kan ifølge en udførelsesform gennemføres ved at man behandler overfladen med en vandig opløsning af  $\text{Sn}^{++}$ -ioner.

De i trin (c) anvendte katalysatormetalioner er ioner af et metal, der katalyserer den autokatalytiske udfældning, såsom et metal fra platingruppen, fortrinsvis  $\text{Pd}^{++}$ ,  $\text{Rh}^{++}$  eller  $\text{Pt}^{++}$ .

Med fremgangsmåden ifølge opfindelsen er der åbnet mulighed for plettering af ikke-ledende materialer og matrixer hvor konventionel elektrolytisk eller autokatalytisk behandling er uegnet eller kun kan gennemføres med vanskeligheder. Desuden åbner den mulighed for andre processer, der kræver en elektrisk ledende overflade, f.eks. elektrostatisk pulverlakering.

Det ikke ledende materiale vil også kunne være en ikke ledende matrix, der indeholder armeringsfiber og/eller fyldstoffer på organisk og/eller uorganisk basis. Dersom sådanne indholdsmaterialer i sig selv er elektrisk ledende, kan forbehandlingen ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen aktivere overfladen til opnåelse af en ensartet metaludfældning.

10 Omfanget af opfindelsens anvendelighed vil fremgå af den efterfølgende detaljerede beskrivelse. Det skal imidlertid forstås, at den detaljerede beskrivelse og de specifikke eksempler, idet de angiver foretrukne udførelsesformer for opfindelsen, blot gives til illustration, idet forskellige forandringer og modifikationer inden for opfindelsens rammer vil blive åbenbar for fagfolk på basis af den detaljerede beskrivelse.

#### 15 **Detaljeret beskrivelse af opfindelsen**

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er baseret på den opdagelse, at et udfældet lag af et metaloxid på et ikke ledende materiale, som f.eks. et plastmateriale, på effektiv måde adsorberer visse metalioner, når metaloxidlaget nedsænkes i en opløsning, der indeholder sådanne metalioner. Som ikke begrænsende eksempler på egnede metaloxider kan nævnes

20 brunsten  $\text{MnO}_2$  og okker ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Det er fra den konventionelle forbehandling med kemisk opruning under anvendelse af en oxiderende permanganatforbindelse velkendt, at der ved oxidationsreaktionen udfældes et lag brunsten på den behandlede overflade. Dette brunstenslag anses blandt fagfolk som uønsket ved den efterfølgende kendte aktiverings- og pletteringsproces, hvor der

25 anvendes kolloidt palladium, da erfaringen viser, at brunstensrester er ødelæggende for

vedhæftningen. Derfor fjerner man ved den konventionelle forbehandling omhyggeligt brunstenslaget sammen med den overskydende permanganatforbindelse efter oxidationen. Da brunsten er uopløselig i vand må fjernelsen ske ved behandling med en syre, såsom svovlsyre.

- 5 Ved den foreliggende opfindelse kan man i stedet udnytte, at den vanduopløselige brunsten adhæderer kraftigt til materialeoverfladen, kombineret med evnen til at adsorbere visse metalioner. I stedet for at fjerne brunstenslaget med syre skyller man det behandlede materiale med vand for alene at fjerne overskydende permanganatforbindelse.

- 10 Dette princip benyttes ved en udførelsesform, som i første omgang har dannet grundlaget for de forsøg, der har været gennemført til belysning af opfindelsens anvendelighed. Ved denne udførelsesform er det første trin (a) en traditionel ætsning af overfladen med en permanganatforbindelse, f.eks.  $\text{KMnO}_4$ . Ved oxidationsprocessen dannes brunsten ( $\text{MnO}_2$ ).

- 15 I forhold til den kendte teknik er det nye ved denne udførelsesform, at man kun fjerner det overskydende  $\text{KMnO}_4$  fra overfladen, mens man lader  $\text{MnO}_2$ , der har aflejret sig som et tyndt lag eller i småklynger på overfladen, blive siddende. Dette sker ved at man skyller overfladen med vand i stedet for med syre, f.eks. svovlsyre.

- 20 Ved ætsningen med permanganat antages det, at der dannes kemiske bindinger mellem den oxiderede substratoverflade og den dannede brunsten. Det er denne binding, som senere skal danne grundlag for den nødvendige adhæsion af metal til det ikke ledende substratmateriale. Det må antages, at denne kemiske binding faktisk også dannes ved permanganatætsningen ifølge den kendte teknik, men at bindingen efterfølgende spaltes ved behandlingen med syre.

- 25 Brunstenen,  $\text{MnO}_2$ , og tilsvarende metaloxider, f.eks. okker ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), har den særlige egenskab, at den kan adsorbere en lang række metalioner til overfladen, f. eks.  $\text{Ni}^{++}$  og

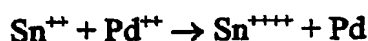


$\text{Sn}^{++}$ .

Ved den her beskrevne udførelsesform vælger man at behandle den bundne brunsten med en sådan metalion, nemlig  $\text{Sn}^{++}$ , idet overfladen efterfølgende behandles med en opløsning af en  $\text{Sn}^{++}$ -forbindelse, f.eks.  $\text{SnCl}_2$ , hvorved  $\text{Sn}^{++}$ -ioner vil adsorberes og dermed immobiliseres (fikseres) på det aflejrede  $\text{MnO}_2$ . Den anvendte opløsning af en  $\text{Sn}^{++}$ -forbindelse kan være neutral eller svagt sur, men må ikke være så sur, at brunstenen opløses. Dette vil sædvanligvis kunne sikres med en pH-værdi på mellem 4 og 7.

Grunden til at man som metalion vælger  $\text{Sn}^{++}$  er, at denne er en overgangsmetalion, der kan reducere katalysatormetalioner til den metalliske form, f. eks.  $\text{Pd}^{++}$  til Pd, dvs. palladium med oxidationstrin 0.

Efter behandlingen med  $\text{Sn}^{++}$  behandles der med en opløsning af et salt af et katalysatormetal, f.eks.  $\text{PdCl}_2$  opløst i et overskud af  $\text{Cl}^-$  ioner som  $\text{PdCl}_4^{--}$ . Palladiumioner reduceres af de fikserede  $\text{Sn}^{++}$ -ioner:



Det fikserede metalliske palladium tjener efterfølgende som katalysator til metaludfældning.

Den nye forbehandling åbner mulighed for at påføre metalbelægninger (plettering) selv på vanskelige plasttyper, som ikke eller kun vanskeligt kan pletteres ved de ovenfor beskrevne, kendte metoder.

Ved den konventionelle permanganatætning af især plastmaterialer etablerer man adhæsionen af det aktiverende metalliske palladium ved den kemiske opruning af plastoverfladen, hvor der bortættes mikroporer i overfladen, hvori palladium kan bindes ved indføring i findispergeret (kolloid) form. Denne kemiske opruning kan give det behandlede materi-

ale et mindre æstetisk mat udseende, og metoden kan kun benyttes på et begrænset antal plasttyper. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen sker adhæsionen ved en anden mekanisme og der kræves ikke den samme grad af mekanisk og/eller kemisk opruning. Dette betyder at materialet ikke får den samme matte overfladekarakter, samt at fremgangsmåden åbner mulighed for behandling af et betydeligt større udvalg af ikke-ledende substratmaterialer.

De enkelte trin (a), (b) og (c) ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen belyses generelt i det følgende.

#### Trin (a) deponering af metaloxid

- 10 Funktionen af det på overfladen deponerede metaloxid ligger i dets adsorberende egenskaber. Som nævnt kan et sådant metaloxid, nemlig mangandioxid, deponeres på overfladen ved en behandling af overfladen med permanganat. Den ønskede adsorberende funktion vil imidlertid også kunne sikres ved deponering af mangandioxid ved en anden kemisk proces eller ved deponering af et andet metaloxid med tilsvarende adhæsive og
- 15 adsorberende egenskaber, f.eks. okker ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Som et ikke begrænsende eksempel på en alternativ reaktion, der giver udfældning og deponering af mangandioxid, kan nævnes oxidation af et  $\text{Mn(II)}$ salt, f.eks. mangan(II)sulfat-hexahydrat eller mangandichlorid:



- 20 hvor  $[\text{Ox}]$  kan være  $\text{O}_2$  eller et andet passende oxidationsmiddel.

Til udfældning og deponering af okker,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , kan man tilsvarende som et ikke begrænsende eksempel nævne oxidation af  $\text{Fe}^{++}$  ved eller på overfladen, hvor reaktionsproduktet  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  immobiliseres på overfladen:



hvor  $[\text{Ox}]$  kan være  $\text{O}_2$  eller et andet passende oxidationsmiddel.

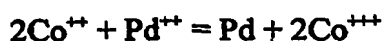
### Trin (b) behandling med overgangsmetalion

Efter deponeringen af det adsorberende metaloxid behandler man materialet med en  
 5 opløsning, der indeholder overgangsmetalioner, som adsorberes på metaloxidlaget og  
 derved fikseres (immobiliseres) på materialets overflade. En foretrukket overgangsmeta-  
 lion til denne behandling er  $\text{Sn}^{++}$ , og en foretrukken opløsning er en opløsning af  $\text{SnCl}_2$ .

Opløsningen af overgangsmetalioner kan være i et hvilket som helst opløsningsmiddel,  
 hvori overgangsmetalionerne kan være opløste på en tilstrækkeligt stabil form. Det  
 10 foretrukne opløsningsmiddel er vand, men der kan også anvendes andre polære opløs-  
 ningsmidler baseret på organisk kemi, såsom alkoholer eller blandinger af vand og en  
 alkohol.

Anvendelige overgangsmetalioner er ioner med et lavere oxidationstrin af et overgangs-  
 metal, der danner opløselige salte med flere forskellige oxidationstrin, og som ved  
 15 reaktion med en katalysatormetalion, som defineret nedenfor, kan reducere katalysator-  
 metalionen til det fri katalysatormetal (oxidationstal 0).

Som et ikke begrænsende eksempel på anvendelige overgangsmetalioner udover oven-  
 nævnte  $\text{Sn}^{++}$  kan nævnes  $\text{Co}^{++}$ , der kan reducere  $\text{Pd}^{++}$  ifølge reaktionen:



### 20 Trin (c) behandling med katalysatormetalioner

Efter behandlingen i trin (b) skylles materialet med vand, hvorefter det behandles med en opløsning, der indeholder ioner af et katalysatormetal, dvs. et metal, der katalyserer kemisk plettering, navnlig et metal fra platingruppen, såsom  $\text{Pd}^{++}$ -ioner,  $\text{Rh}^{++}$ -ioner eller  $\text{Pt}^{++}$ -ioner, f.eks. en opløsning af palladiumchlorid ( $\text{PdCl}_2$ ). De fikserede, overgangsmetalioner, såsom  $\text{Sn}^{++}$ -ioner, reducerer katalysatormetalionerne til metallisk form, dvs. f. eks.  $\text{Pd}^{++}$ -ionerne til metallisk palladium, som efterfølgende vil være fikseret til metalloxidlaget.

Opløsningen af katalysatormetalioner kan være i et hvilket som helst opløsningsmiddel, hvori katalysatormetalionerne kan være opløst på en tilstrækkeligt stabil form. Det foretrukne opløsningsmiddel er vand, men der kan også anvendes andre polære opløsningsmidler baseret på organisk kemi, såsom alkoholer eller blandinger af vand og en alkohol.

Med fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan man efter en mere mild opruning af materialeoverfladen tilvejebringe den ønskede fiksering af et katalyserende metal, f.eks. Pd, der kan katalysere en kemisk plettering med f.eks. kobber eller nikkel, hvorved der på kendt måde er åbnet mulighed for yderligere kemiske og/eller elektrolytiske pletteringsprocesser.

Det har vist sig at den opnåede fiksering er så effektiv, at materialer, såsom mange plastmaterialer, som ikke eller kun vanskeligt kan pletteres efter den konventionelle forbehandling, vil kunne pletteres efter en forbehandling ifølge opfindelsen.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen har således vist sig at kunne anvendes til forbehandling af polycarbonat (PC), polyphenylenoxid (PPO), polyetherimid (PEI) og acrylnitril/butadien/styren-terpolymer (ABS).

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen vil kunne anvendes på såvel hærdeplast som termoplast indbefattet plastmaterialer med armeringsfibre og/eller fyldstoffer, f.eks. af

glas, carbon, glimmer (mica) eller titanoxid.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen har også vist sig at kunne anvendes til plettering af glas, keram (dvs. keramisk materiale) og lignende.

Som ikke begrænsende eksempler på hærdeplast, der vil kunne aktiveres ved fremgangs-  
 5 måden ifølge opfindelsen, kan nævnes polyurethan (PUR), epoxy (EP), umættet polyester (UP) og phenolplast (PF).

Som ikke begrænsende eksempler på termoplast, der vil kunne aktiveres ved fremgangs-  
 måden ifølge opfindelsen, kan der udover ovennævnte PC, PPO, PEI og ABS nævnes  
 polyacrylamid (PAA), alifatisk eller aromatisk polyamid (PA), polyethylen (PE), poly-  
 10 propylen (PP), polyvinylchlorid (PVC), polystyren (PS), polyphthalamid (PPA), polyph-  
 nylensulfid (PPS), termoplastisk polyester (PET/PBT), flydende krystalpolymer (LCP),  
 polyetherether-keton (PEEK), polysulfon (PSU) og polyethersulfon (PES).

Som eksempler på plastmaterialer med indhold af armerings- og/eller fyldstoffer, der kan  
 forbehandles og aktiveres ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan nævnes glas i en  
 15 matrix af polysulfon (PSU), polyethersulfon (PES) eller polyacrylamid (PAA) og glas  
 og mineral i en polyphenylensulfidmatrix (PPS). Indholdet af armerings- og/eller  
 fyldstoffer i denne type af kompositmaterialer kan være forholdsvis stort. Eksempelvis  
 kan nævnes polyacrylamid med 50 vægt% glas.

I nærværende beskrivelse er aktiveringen med et katalysatormetal især eksemplificeret  
 20 med anvendelse af palladium. Principielt kan man imidlertid anvende et hvilket som helst  
 katalytisk metal, der fra en opløsning, der indeholder ioner af metallet, såsom en opløs-  
 ning af et salt deraf, vil reduceres af de i metaloxidlager eller -klyngerne fikserede  
 overgangsmetalioner og bindes i den metalliske form. Ved siden af palladium kan kataly-  
 satormetallet således eksemplificeres med rhodium og platin.

Ved fremstilling af plastemner, f.eks. ved sprøjtestøbning, kan der i overfladen eller i dele af overfladen fremkomme materialesammensætninger eller strukturer, der afviger fra plastemnets grundsammensætning. Sådanne områder kan ofte vanskeliggøre adhæsion til plastemnets overflade. Det kan derfor være nødvendigt at gennemføre en mekanisk eller kemisk opruning forud for aktiveringen. En mekanisk opruning kan f.eks. gennemføres ved en mild vådblæsning, hvor tilsætningsmaterialet vælges på baggrund af matrixmaterialet og den ønskede overfladetopografi.

En kemisk opruning kan f.eks. være en ætsning med permanganat, som ved ovennævnte særlige udførelsesform benyttes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, men som også anvendes ved den i indledningen beskrevne kendte forbehandling af en overflade på et ikke-ledende materiale, der skal pletteres. I forhold til den kendte forbehandling, hvor der skal dannes mikroporer i overfladen til fiksering af palladium, vil den kemiske opruning imidlertid være betydeligt mindre voldsom ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen har vist sig at være velegnet til fremstilling af plastmaterialer med en plettering med god elektrisk ledningsevne. Således kan man efter en kemisk plettering med Cu plettere elektrolytisk med Cu og/eller Ag, fortrinsvis først med Cu og derefter med Ag.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen vil kunne anvendes på en hvilken som helst overflade, hvor det er praktisk muligt at deponere et passende lag eller småklynger af metaloxidet. Som nævnt har fremgangsmåden vist sig at være anvendelig ikke blot på forskellige problematiske plasttyper, men også på glas. Dette indikerer at opfindelsen også vil kunne anvendes til aktivering af overflader af keram, mineral og biologisk materiale, f. eks. træ.

Fremgangsmåden er udviklet til aktivering med henblik på konventionel autokatalytisk plettering eventuelt efterfulgt af elektrolytisk plettering, men kan principielt benyttes til andre formål, hvor en overflade skal gøres elektrisk ledende, eller hvor en utilstrækkelig ledningsevne skal forøges. Et eksempel er til forbehandling før en elektrostatisk pulver-

lakering, f.eks. af træmøbler.

### Eksempel 1

Et sprøjtet polycarbonatemne med et kompliceret design underkastedes først en mekanisk opruning ved vådblæsning med glasperler. Ved denne milde behandling er opruningen af overfladen beskeden. Formålet med denne behandling er at forøge plasto-  
5 verfladens adhæsion til metallag.

Plastlegemet nedsænkedes derpå i 10 minutter i en vandig opløsning af 60 g/l  $\text{KMnO}_4$  med en temperatur på  $90^\circ\text{C}$ , hvorefter overskydende kaliumpermanganat fjernedes ved skylning i rent vand.

10 Derpå nedsænkedes i 4 minutter i en vandig opløsning af 100 g/l  $\text{SnCl}_2$  ved stuetemperatur med efterfølgende skylning i rent vand.

Derefter nedsænkedes i 2 minutter i en vandig opløsning af 0.2 g/l  $\text{PdCl}_2$  ved stuetemperatur med efterfølgende skylning i rent vand.

Den således aktiverede overflade behandledes derpå i et kommercielt kemisk kobber-bad  
15 (Circuposit Electroless Copper 3350, Shipley Company LLC., Marlborough, Massachusetts, USA) i 30 minutter ved  $45^\circ\text{C}$  under dannelse af et 2 - 3  $\mu\text{m}$  tykt kobberlag.

Derefter behandledes overfladen elektrolytisk i en konventionel kobber-elektrolyt, hvorved der blev dannet et 20  $\mu\text{m}$  tykt kobberlag oven på det kemiske kobberlag.

Til sidst behandledes overfladen elektrolytisk i en kommerciel sølv-elektrolyt  
20 (Engbright A sølvbad, Engelhard Corporation, Iselin, NJ, USA), hvorved der blev dannet et 5  $\mu\text{m}$  tykt sølvlag oven på det elektrolytiske kobberlag.

Efter tørring af emnet ved  $130^\circ\text{C}$  blev vedhæftningen af de pletterede lag undersøgt ved

anvendelse af gittersnit-testen (scribe-grid test) ifølge ASTM D 3002 eller DIN EN ISO 2409.

- Ved gittersnittesten skæres to eller flere parallelle linjer eller et rektangulært mønster med et skarpt værktøj. Der skæres helt ned til substratet og afstanden mellem linjerne bør
- 5 være ca. ti gange lagtykkelsen, dog mindst 0,4 mm. Vedhæftningen er for dårlig, hvis belægningen mellem linjerne falder af. Prøver fremstillet ifølge nærværende eksempel opfylder som et minimum ISO Class eller ASTM Class 4B, hvilket svarer til, at der kun er svage defekter, der hvor to ridser krydser hinanden. Kvantitativt overstiger disse defekter ikke 5% af overfladens samlede areal.
- 10 Det behandlede polycarbonatmateriale ville derimod, på grund af manglende vedhæftning, ikke kunne pletteres ved hjælp af den i indledningen beskrevne konventionelle metode, hvor der behandles med permanganat med efterfølgende borttætsning af brunsten og derpå behandles med kolloidt palladium på grund af manglende vedhæftning.

- Idet opfindelsen nu er blevet beskrevet, vil det være åbenbart, at denne vil kunne varieres
- 15 på mange måder. Sådanne variationer skal ikke betragtes som en afvigelse fra opfindelsens rammer, og alle sådanne modifikationer, som vil være nærliggende for fagfolk, skal også forstås som omfattet af de efterfølgende kravs rammer.



## PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til forbehandling af en overflade på et ikke-ledende materiale, der skal pletteres ved metaludfældning i nærværelse af et katalysatormetal og eventuelt  
5 underkastes efterfølgende elektrolytisk plettering eller anden form for overfladebehandling, k e n d e t e g n e t ved, man
- a) på overfladen deponerer et adsorberende metaloxid,
  - b) behandler overfladen med en opløsning af overgangsmetalioner, og derefter
  - c) behandler overfladen med en opløsning af katalysatormetalioner,
- 10 hvor de i trin (b) anvendte overgangsmetalioner er valgt blandt sådanne, der kan reducere katalysatormetalioner til katalysatormetal.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, det adsorberende metaloxid i trin (a) er mangandioxid ( $\text{MnO}_2$ ) eller okker ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).
3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, man i trin (a) oxiderer overfla-  
15 den med en permanganatforbindelse under dannelse af mangandioxid, og efter oxidationen bortskyller resterende permanganatforbindelse uden at fjerne det dannede mangandioxid, der er aflejret som et lag eller som småklynger på overfladen.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, 2 eller 3, k e n d e t e g n e t ved, man i trin (b) behandler overfladen med en opløsning af  $\text{Sn}^{++}$ -ioner eller  $\text{Co}^{++}$ -ioner.
- 20 5. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at man i trin (b) behandler overfladen med en vandig opløsning af overgangsmetalioner.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatormetalionerne er ioner af et metal fra platingruppen, fortrinsvis  $\text{Pd}^{++}$ ,  $\text{Rh}^{++}$  eller  $\text{Pt}^{++}$ .

7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at man i trin (c) behandler overfladen med en vandig opløsning af katalysator-metalioner.
8. Fremgangsmåde ifølge et af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det ikke-  
5 ledende materiale som hovedbestandel indeholder et polymermateriale.
9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at polymermaterialet er valgt blandt polycarbonat (PC), polyphenylenoxid (PPO), acrylnitril/butadien/styren-terpolymer (ABS), polyacrylamid (PAA), alifatisk eller aromatisk polyamid (PA), polyethylen (PE), polypropylen (PP), polyvinylchlorid (PVC), polystyren (PS), polyetherimid (PEI),  
10 polyphthalamid (PPA), polyphenylensulfid PPS), termoplastisk polyester (PET/PBT), flydende krystalpolymer (LCP), polyetherether-keton (PEEK), polysulfon (PSU), polyethersulfon (PES), polyurethan (PUR), epoxy (EP), umættet polyester (UP) og phenolplast (PF).
10. Fremgangsmåde ifølge krav 8 eller 9, k e n d e t e g n e t ved, at det ikke-ledende  
15 materiale indeholder armeringsfibre og/eller fyldstoffer på organisk og/eller uorganisk basis.
11. Fremgangsmåde ifølge et af kravene 1 - 7, k e n d e t e g n e t ved, at det ikke-ledende materiale som hovedbestandel indeholder en glas, en keram eller et biologisk materiale.
- 20 12. Genstand af et ikke-ledende materiale med en overflade, der partielt eller fuldstændigt er belagt med autokatalytisk udfældet kobber, cobalt, sølv, tin, guld eller nikkel eller en legering deraf, opnåelig ved forbehandling af en ikke-ledende genstand ved fremgangsmåden ifølge et hvilket som helst af de foregående krav og efterfølgende autokatalytisk udfældning.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**